

F. MATTIVI - G. NICOLINI - C. SANCHEZ

**CONFRONTO TRA IL CONTENUTO POLIFENOLICO  
DI VINI MARZEMINO, PINOT NERO E SANGIOVESE DELL'ANNATA 1989**

Estratto da:  
« Rivista di Viticoltura e di Enologia »  
Anno XLIV - N. 1 / 1991

## Confronto tra il contenuto polifenolico di vini *Marzemino*, *Pinot nero* e *Sangiovese* dell'annata 1989

*Comparison between the polyphenols content of Marzemino, Pinot nero and Sangiovese wines of 1989*

**F. Mattivi, G. Nicolini, C. Sanchez**

Istituto Agrario Provinciale, 38010 S. Michele all'Adige, Trento - Italia  
(ricevuto il 27.11.90, accettato il 13.12.90)

### Riassunto

Questa ricerca si pone lo scopo di verificare quali siano le potenzialità e le caratteristiche tipiche di tre grandi vitigni rossi nel loro ambiente di coltivazione. A tal fine sono stati prelevati quaranta campioni di uve da diverse zone di coltivazione, ed effettuate le relative vinificazioni in rosso in condizioni perfettamente standardizzate sotto l'aspetto enologico. Il campionamento è stato numeroso e rappresentativo di diverse condizioni pedologiche, per tentare di estrarre quelle caratteristiche dei polifenoli legate principalmente al genotipo ed alle condizioni colturali.

Si è studiato quindi il patrimonio polifenolico dei vini ottenuti. Dal confronto tra le varietà sono emerse notevoli differenze sia di ordine quantitativo che qualitativo, sia a carico delle proantocianidine che degli antociani. In generale, il *Marzemino* è quello che si differenzia su più parametri dagli altri due, che sono invece più simili tra di loro. Le differenti caratteristiche dei polifenoli evidenziate in questo studio, legate al vitigno ed eventualmente anche alla sua interazione con l'ambiente, permettono di distinguere, tramite analisi discriminante, i vini appartenenti a ciascuna delle tre varietà.

### Summary

This research work aims at finding out the potentialities and the typical characteristics of three great red wine varieties in their cultivation environment. For this purpose, forty samples of grapes from different growing areas were collected and wine was made out of them (red wine proceeding) in perfectly standard conditions from an enological point of view. The sample collecting was wide and representative of different soil characteristics which are mainly bound to the genotype and the growing conditions.

The polyphenols content in obtained wines was then studied. A comparison among varieties showed considerable differences, as for quantity and quality as well, both for proanthocyanidins and anthocyanins. *Marzemino* is the wine which generally differs for a larger number of parameters from the other two ones, which on the contrary are more similar to each other. Different polyphenols characteristics pointed at in this research work, certainly connected to the variety and perhaps sometimes to its interaction with the environment, allow to distinguish — by means of the discriminant analysis statistic procedure — the wines belonging to each of the three varieties.

Parole chiave: Vino, polifenoli, proantocianidine, antociani.

Key words: Wine, polyphenols, proanthocyanidins, anthocyanins.

## Introduzione

Il patrimonio polifenolico di un vino è legato strettamente al vitigno, alle interazioni vitigno-ambiente e quindi alle condizioni pedologico-climatiche e viticole, alle interazioni vitigno-annata ed alle tecnologie di vinificazione e di conservazione. I fattori che vengono a concorrere alle caratteristiche del prodotto finito sono talmente numerosi, che nel confrontare chimicamente i vini si riscontrano difficoltà sia per esplicitare con metodi oggettivi le differenze, sia, spesso ancora maggiori, per interpretarle ed eventualmente generalizzarle. E' perciò necessario condurre delle sperimentazioni in cui alcune variabili siano standardizzate, al fine di mettere in luce l'effetto delle altre.

Questa ricerca si pone lo scopo di verificare quali siano le potenzialità e le caratteristiche tipiche di tre grandi vitigni rossi nel loro ambiente di coltivazione. A tal fine sono stati prelevati quaranta campioni di uve da diverse zone di coltivazione, ed effettuate le relative vinificazioni in rosso in condizioni perfettamente standardizzate sotto l'aspetto enologico. Il campionamento è stato numeroso e rappresentativo di diverse condizioni pedologiche, per tentare di estrarre quelle caratteristiche dei polifenoli legate principalmente al genotipo ed alle condizioni colturali.

Si è studiato quindi il patrimonio polifenolico dei vini ottenuti, applicando le metodiche messe a punto di recente dai ricercatori dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia di Asti, che riprendono ed innovano le classiche determinazioni dei polifenoli. I progressi con esse ottenuti stanno principalmente nell'introduzione di uno stadio di preparazione su cartuccia in fase inversa, che elimina le interferenze legate alla presenza di sali, zuccheri, anidride solforosa e materiale proteico.

Le informazioni chimiche ricavate hanno i necessari requisiti di affidabilità e ripetibilità, e permettono di evidenziare differenze compositive non percepibili organoletticamente, ma statisticamente significative. Ciò nondimeno, noi siamo particolarmente interessati ad individuare quelle differenze direttamente collegabili all'analisi sensoriale. Si sono pertanto evidenziate quelle differenze di consistenza e qualità del patrimonio polifenolico che possono essere messe in relazione con la struttura del vino e con le sue caratteristiche visive e gustative [Glories, 1978; Spencer *et al.*, 1988; Castino, 1989; Robichaud e Noble, 1990].

## Materiale e metodi

Nel corso della vendemmia '89, sono stati prelevati 40 campioni di uve a maturazione, delle varietà *Marzemino*, *Pinot nero* e *Sangiovese*.

I 17 campioni di uve di *Marzemino* sono rappresentativi di tutte le sottozone di produzione del vino *Marzemino Trentino*.

Gli 11 campioni di *Pinot nero* sono suddivisi tra i due cloni 114 e 5V17 e provengono da sei zone delle province di Trento, Brescia, Mantova, Pavia e Siena.

I 12 campioni di *Sangiovese* provengono da tre diverse zone della Toscana: quelle del Chianti Putto (Firenze), del Brunello di Montalcino (Siena) e del Vino Nobile di Montepulciano (Siena).

Le modalità di vinificazione sono evidenziate in fig. 1. La trafilatura di lavorazione è sostanzialmente identica in tutti i casi, con l'eccezione di 16 campioni di *Marzemino* che sono stati acidificati con acido tartarico (fino ad 1 g/L). Sui vini di uve *Sangiovese* non è stato effettuato nessun arricchimento, né correzione acidica.

Analisi chimiche: tutti i vini sono stati sottoposti ad analisi a dieci mesi dalla vinificazione, a fermentazione malo-lattica conclusa. I vini sono stati suddivisi in lotti, in modo

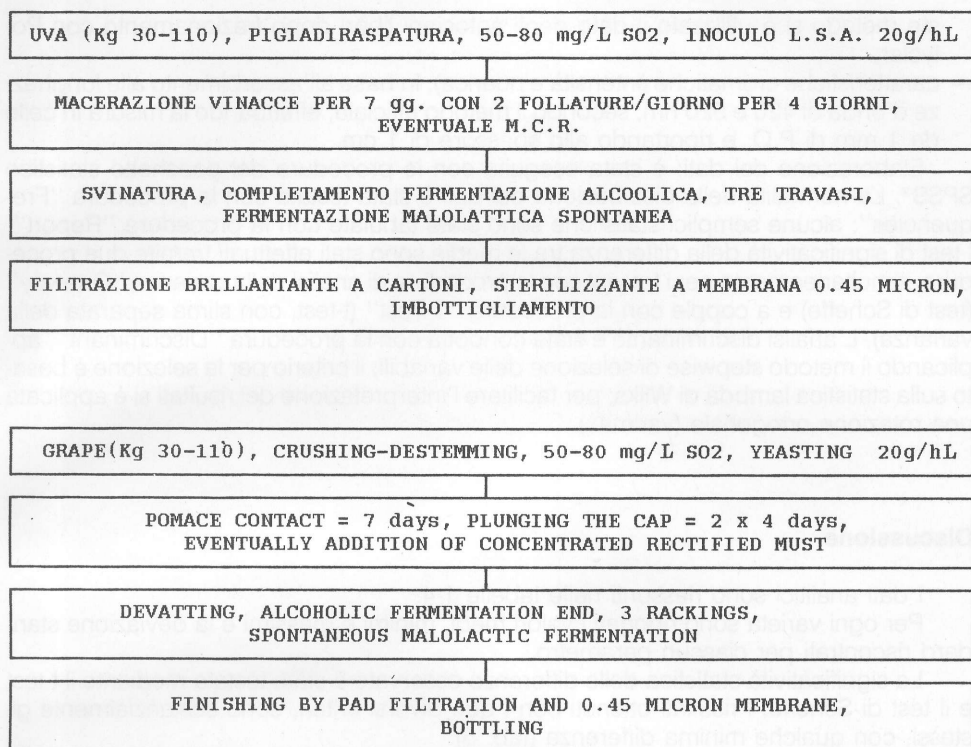


Fig. 1: Trafila di lavorazione delle uve e relativi vini.

Fig. 1: Scheme of grapes and wines processing.

che ciascun lotto contenesse contemporaneamente campioni delle tre varietà. I campioni di ciascun lotto sono stati sottoposti ad analisi contemporaneamente.

Su ciascun vino sono state eseguite le seguenti determinazioni:

- analisi di base (pH, acidità titolabile, grado alcolico, solforosa libera);
- polifenoli totali per ossidazione con il reattivo di Folin-Ciocalteau, dopo separazione su cartuccia di Sep-Pak C<sub>18</sub> [Di Stefano *et al.*, 1989a], espressi come (+) catechina, mg/L;
- proantocianidine per trasformazione a cianidina, dopo isolamento su cartuccia Sep-Pak C<sub>18</sub> [Di Stefano *et al.*, 1989b], espresse come cianidina, mg/L;
- proantocianidine reattive alla vanillina, dopo isolamento su cartuccia Sep-Pak C<sub>18</sub> [Di Stefano *et al.*, 1989b], espresse come (+) catechina, mg/L;
- indice di condensazione dei tannini (V/LA) [Ribereau-Gayon e Stonestreet, 1966];
- antociani totali per spettroscopia nel visibile in soluzione di etanolo cloridrico [Di Stefano *et al.*, 1989b], espressi come malvina, mg/L, in base al coefficiente di estinzione molare secondo Glories [1978];
- antociani liberi dopo frazionamento con Polyclar AT [Di Stefano *et al.*, 1989b], espressi come malvina, mg/L;
- indici di Glories [Glories, 1984a e 1984b] per la valutazione della composizione del colore dei vini rossi, come modificati da Di Stefano [Di Stefano *et al.*, 1989c]. Per que-



sto metodo si è utilizzato il dato degli antociani liberi dopo frazionamento con Polyclar;

- caratteristiche cromatiche (intensità e nuance), in base all'assorbimento alle lunghezze d'onda di 420 e 520 nm, secondo il metodo ufficiale, effettuando la misura in celle da 1 mm di P.O. e riportando allo spessore di 1 cm.

Elaborazione dei dati: è stata eseguita con le procedure del pacchetto statistico SPSS<sup>x</sup>. La normalità della distribuzione dei dati è stata testata con la procedura "Frequencies"; alcune semplici statistiche sono state tabulate con la procedura "Report". I test di significatività della differenza tra le medie sono stati effettuati tramite due procedure, simultaneamente per i tre vini con la procedura di analisi della varianza "Oneway" (test di Scheffe) e a coppie con la procedura "T-Test" (t-test, con stima separata della varianza). L'analisi discriminante è stata condotta con la procedura "Discriminant", applicando il metodo stepwise di selezione delle variabili; il criterio per la selezione è basato sulla statistica lambda di Wilks; per facilitare l'interpretazione dei risultati si è applicata una rotazione ortogonale (varimax).

## Discussione

I dati analitici sono riassunti nelle tabelle 1-4.

Per ogni varietà sono riportati i valori medi, minimi e massimi e la deviazione standard riscontrati per ciascun parametro.

La significatività statistica delle differenze osservate è stata testata mediante il t-test e il test di Scheffe: i risultati ottenuti con i due diversi criteri, sono sostanzialmente gli stessi, con qualche minima differenza (tab. 5).

E' conveniente esaminare quest'ultima tabella in parallelo con quelle precedenti contenenti i dati in base a cui è stata calcolata (tab. 1-4 e 5), al fine di verificare se le differenze tra le medie statisticamente significative corrispondano o meno a differenze di possibile rilevanza pratica.

### *Confronto dei dati di base*

Le analisi di base (tab. 1) costituiscono una importante premessa per verificare se i vini hanno delle caratteristiche diverse in grado di influenzare i polifenoli, e per controllare se la standardizzazione delle vinificazioni ha permesso di avere condizioni estrattive paragonabili.

Il grado alcolico e l'acidità titolabile sono mediamente quasi identici per i vini delle tre varietà, tenendo presente tuttavia che 16/17 campioni di *Marzemino* sono stati leggermente acidificati.

La solforosa libera è differente dal punto di vista statistico: le medie delle varietà oscillano da 16.6 a 19.7 e 20.7 mg/L. Le differenze sono contenute nei 3-4 mg/L, quindi tali da non causare decolorazioni di entità rilevante, e possono essere trascurate. In ogni caso l'effetto della solforosa non è lo stesso nei vini delle tre varietà, dal momento che essi presentano tenori di antociani e di tannini decisamente differenti [vedi Glories, 1984a].

I vini di *Marzemino*, pur acidificati, presentano un pH sensibilmente più alto rispetto agli altri. A tale fatto corrisponderà una differente percentuale di antociani sotto forma di catione flavilio [Brouillard e Delaporte, 1977], ed una tonalità di colore diversa in quanto a pH meno acido il contributo delle forme chinoniche sarà più elevato. Saranno maggiormente influenzati da queste differenze la tinta e l'intensità colorante, meno invece gli indici di Glories dello stato di combinazione degli antociani, che tengono conto di queste differenze nel procedimento di calcolo.

Tabella 1: Analisi di base dei vini.

Table 1: Routine wine analysis.

Varietà	Grado alcolico	pH	Acidità titolabile (g/L)	Solfor. libera (mg/L)
<i>Variety</i>	<i>Alcoholic degree</i>	<i>pH</i>	<i>Titrate acidity (g/L)</i>	<i>Free SO<sub>2</sub> (mg/L)</i>
MARZEMINO				
Media <i>Mean</i>	11.83	3.75	4.81	19.7
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.81	0.07	0.24	4.0
Minimo <i>Minimum</i>	10.28	3.60	4.29	14.0
Massimo <i>Maximum</i>	13.95	3.84	5.21	25.0
PINOT NERO				
Media <i>Mean</i>	12.14	3.50	5.12	16.6
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.98	0.28	0.85	3.5
Minimo <i>Minimum</i>	10.90	3.00	4.31	11.0
Massimo <i>Maximum</i>	13.55	4.04	6.85	24.0
SANGIOVESE				
Media <i>Mean</i>	12.20	3.52	5.35	20.8
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.81	0.13	0.80	02.7
Minimo <i>Minimum</i>	10.90	3.30	4.16	16.0
Massimo <i>Maximum</i>	13.20	3.72	6.46	25.0

### Confronto delle caratteristiche dei polifenoli

Passiamo ora alla valutazione dei contenuti polifenolici, in particolare delle due principali famiglie: gli antociani, responsabili soprattutto del colore, e le proantocianidine (o leucoantociani), responsabili della tannicità del vino.

### Polifenoli e proantocianidine

I valori dei polifenoli totali (tab. 2), pur soggetti ad ampie variazioni all'interno di ciascuna varietà, sono mediamente uguali tra il *Pinot nero* ed il *Sangiovese*, mentre il *Marzemino* ne contiene circa il 30% in meno.

Il contenuto medio in proantocianidine, determinato per trasformazione in cianidi-

Tabella 2: Analisi di polifenoli e proantocianidine dei vini.

Table 2: Analysis of total polyphenols and proanthocyanidins in wine.

Varietà	Polifenoli totali	Proanto- cianidine (LA)	Proantocianidine, reaz. vanillina (V)	Indice di condensaz. dei tannini (V/LA)
Variety	Total polyphenols	Proantho- cyanidins (LA)	Proanthocyanidins, reaction with vanillin (V)	Condensation index of tannins (V/LA)
MARZEMINO				
Media Mean	947	739	427	0.580
Deviazione Std. Standard Dev.	198	258	178	0.148
Minimo Minimum	636	424	201	0.309
Massimo Maximum	1434	1453	917	0.930
PINOT NERO				
Media Mean	1407	1213	1124	0.933
Deviazione Std. Standard Dev.	376	438	410	0.134
Minimo Minimum	902	555	461	0.741
Massimo Maximum	1902	1814	1814	1.209
SANGIOVESE				
Media Mean	1398	1414	901	0.645
Deviazione Std. Standard Dev.	367	553	311	0.075
Minimo Minimum	1033	988	585	0.544
Massimo Maximum	2359	3052	1767	0.775

na, è più elevato nel *Sangiovese*, seguito dal *Pinot* (– 14%) e dal *Marzemino* (– 48%). La differenza relativa al *Marzemino* è altamente significativa.

Il contenuto medio in proantocianidine reattive alla vanillina risulta più alto nel *Pinot*, seguito dal *Sangiovese* (– 20%) e dal *Marzemino* (– 62%). Viene confermata quindi una differenza significativa tra il *Marzemino* e gli altri due vini.

L'elevato tenore di proantocianidine del *Pinot nero* è in accordo con la classificazione dell'uva di questa varietà tra quelle particolarmente ricche in tali composti, come risulta dagli studi HPLC di Bourzeix *et al.* [1986] e con il fatto che la localizzazione di questi composti, largamente prevalente nei semi e scarsa nei raspi, permette di produrre vini relativamente ricchi anche se vinificata in assenza di raspi, a patto di assicurare una adeguata lisciviazione del cappello.

Gli alti valori dei tannini del *Sangiovese* confermano la tendenza di questa varietà a produrre vini non adatti per un pronto consumo, ma per la maturazione e l'invecchiamento [Banchi e Capurso, 1986].

E' interessante osservare il rapporto tra le proantocianidine reattive alla vanillina e quelle determinate per trasformazione a cianidina. Questo rapporto è stato definito "indice di condensazione dei tannini", e dovrebbe calare con l'aumentare del peso molecolare dei tannini [Ribereau-Gayon e Stonestreet, 1966]. Secondo Glories [1978] questo indice dovrebbe avere valori tra 1 e 3 per i vini con composti fenolici poco condensati, e compresi tra 0.4 ed 1 per vini con composti fenolici condensati. I vini *Marzemino* e *Sangiovese* hanno valori medi sostanzialmente simili, mentre il *Pinot nero* si situa su valori molto più elevati. Sembrerebbe da questo dato che i tannini del *Pinot nero* siano in una forma a più basso peso molecolare, e quindi più reattiva alla vanillina. Questa differenza si manifesta in quasi tutti i campioni della nostra indagine, e pertanto presenta un altissimo grado di significatività. Il fatto che i tannini del *Sangiovese* tendano ad essere di peso molecolare piuttosto elevato è in accordo con altri studi [Margheri, 1987] condotti con diverse metodiche di analisi. Anche i valori dell'indice di condensazione dei tannini riscontrati sul *Marzemino* sono in buon accordo con quelli, leggermente più elevati, riscontrati sui vini giovani dell'annata 1976 [Margheri *et al.*, 1977]. Si potrebbe pensare che il minor grado di condensazione dei tannini del *Pinot* sia legato ad una minore disponibilità di antociani con cui combinarsi. Questa ipotesi è stata scartata perché non è stata osservata alcuna correlazione tra il tenore di antociani totali dei *Pinot* ed il valore di questo indice ( $r = 0.015$ ).

## Il colore

I tre vini (tab. 3) si collocano su tre diversi contenuti antocianici, evidenziando differenze altamente significative e di grande rilevanza pratica.

Infatti il *Marzemino* è enormemente più ricco in antociani totali rispetto al *Sangiovese* (-51%) ed al *Pinot nero* (-75%). Lo stesso accade per gli antociani liberi dove il *Marzemino* è seguito dal *Sangiovese* (-64%) e dal *Pinot nero* (-78%).

Le intensità coloranti medie si dispongono nello stesso ordine: *Marzemino*, *Sangiovese* (-21%), *Pinot nero* (-57%). Le differenze sono attenuate rispetto al contenuto antocianico, sia perché i due vini con meno pigmenti rossi hanno un maggiore contributo dei tannini, sia perché i campioni di *Marzemino* presentano un pH più elevato, e quindi una minore percentuale di pigmenti in forma colorata. Pertanto alla significatività statistica non sempre si accompagna una differenza di intensità rilevabile dall'occhio, specie tra il *Marzemino* ed il *Sangiovese*.

Le uve delle tre varietà sono state classificate come nettamente diverse per quanto riguarda il profilo antocianico [Mattivi *et al.*, 1989]. L'unico elemento che le accomuna è il fatto di avere come antocianina più importante la malvina.

L'uva del *Pinot nero* possiede esclusivamente antocianine libere, prevalentemente malvina e, di poco inferiore, peonina. Le altre antocianine libere sono presenti solo in minima quantità.

L'uva di *Marzemino* invece vede la presenza di significative percentuali di antocianine p-cumarate e acilate, ed ha come secondo pigmento principale la delphinina e come terzo la petunina. Le antocianine disostituite (cianina e peonina) sono minimamente rappresentate.

Nell'uva *Sangiovese* il secondo pigmento principale è la cianina. Anche le altre antocianine libere sono presenti in quantità superiore al 10%, mentre è minima la presenza di esteri p-cumarici e gli esteri acetici sono in tracce.

Queste differenze compositive delle uve sono in parte trasmesse al vino, e ne pos-



Tabella 3: Analisi del colore dei vini.

Table 3: Analysis of the wine colour.

Varietà <i>Variety</i>	Antociani totali <i>Total anthocyanins</i>	Antociani liberi <i>Free anthocyanins</i>	Intensità colorante (1) <i>Wine colour density (1)</i>	Nuance (2) <i>Nuance (2)</i>
MARZEMINO				
Media <i>Mean</i>	514	290	5.148	40.143
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	120	65	1.160	11.305
Minimo <i>Minimum</i>	248	141	3.300	21.801
Massimo <i>Maximum</i>	690	361	7.220	58.935
PINOT NERO				
Media <i>Mean</i>	130	64	2.236	10.815
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	57	33	0.906	11.435
Minimo <i>Minimum</i>	45	20	0.790	-2.862
Massimo <i>Maximum</i>	209	119	4.230	36.129
SANGIOVESE				
Media <i>Mean</i>	250	104	4.050	12.287
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	66	30	1.284	18.216
Minimo <i>Minimum</i>	164	69	2.490	-11.860
Massimo <i>Maximum</i>	350	152	6.150	41.023

(1) =  $(d520 + d420, 1 \text{ cm})$ (2) =  $\arctan (d520 - d420)$ 

sono causare differenze di tonalità. Ma è soprattutto la differente distribuzione dei polifenoli tra tannini ed antociani, a fare sì che la tonalità del colore del *Marzemino* sia nettamente distinguibile da quelle degli altri due vini. Si ricorda che la nuance (metodo ufficiale), misurata in gradi, assume valori da 52 a 80 gradi per vini di colore rosso porpora, valori tra 0 e 51 gradi per vini rossi ed infine angoli negativi, minori di zero, per vini vecchi color rosso mattone. All'età di dieci mesi i vini di *Marzemino* hanno colori rosso pieno, a volte con riflessi violacei-bluastrì, e presentano valori medi di 40 gradi. Nelle altre due varietà la situazione è più varia, coesistendo vini di tonalità rossa con altri decisamente brunastrì e mattonati.

Gli indici di Glories per lo stato di combinazione del colore (tab. 4) ci permettono di tentare una interpretazione delle differenze di tonalità riscontrate.

Dopo dieci mesi dalla vinificazione, nonostante il pH più elevato ed il contenuto di solforosa libera leggermente superiore, l'assorbanza del *Marzemino* a 520 nm, e quindi la tonalità rossa, è dovuta ancora per circa un terzo agli antociani liberi (dAl% = 30). Nel-

Tabella 4: Indici di Glories sull'origine del colore dei vini rossi.

Table 4: *Glories indices on the composition of red wines colour.*

Varietà	Assorbanza A 520 nm, 1 mm P.O.	dAL% (1)	dTA% (2)	dTAT% (3)
<i>Variety</i>	<i>Optical density (d520)</i>	<i>dAL% (1)</i>	<i>dTA% (2)</i>	<i>dTAT% (3)</i>
MARZEMINO				
Media <i>Mean</i>	0.303	30.560	42.474	26.967
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.076	5.610	5.381	5.917
Minimo <i>Minimum</i>	0.185	20.985	32.677	12.727
Massimo <i>Maximum</i>	0.444	43.610	53.074	34.400
PINOT NERO				
Media <i>Mean</i>	0.122	12.018	45.753	42.229
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.054	4.365	9.834	6.155
Minimo <i>Minimum</i>	0.040	6.538	29.141	31.707
Massimo <i>Maximum</i>	0.248	18.462	58.971	52.397
SANGIOVESE				
Media <i>Mean</i>	0.215	11.491	52.291	36.218
Deviazione Std. <i>Standard Dev.</i>	0.081	3.221	4.489	4.635
Minimo <i>Minimum</i>	0.116	4.226	46.887	29.908
Massimo <i>Maximum</i>	0.337	16.073	60.065	42.338

(1) = assorbanza percentuale a 520 nm dovuta agli antociani liberi.  
= *absorbance per cent (520 nm) from free anthocyanins.*

(2) = assorbanza percentuale a 520 nm dovuta agli antociani combinati, decolorabili con solforosa.  
= *absorbance per cent (520 nm) from tannins-anthocyanins complex, decolorisable by SO<sub>2</sub>.*

(3) = assorbanza percentuale a 520 nm dovuta agli antociani combinati, non decolorabili con solforosa.  
= *absorbance per cent (520 nm) from tannins-anthocyanins complex, SO<sub>2</sub> resistant.*

le altre due varietà invece le forme libere contribuiscono solo per un decimo all'assorbanza a 520 nm. I vini mostrano una buona costanza all'interno della varietà. La differenza del *Marzemino* dagli altri due è altamente significativa.

Per quanto riguarda la quota di assorbanza a 520 nm dovuta agli antociani in forma combinata coi tannini (dTA%), essa rappresenta in tutti e tre i vini il contributo maggiore alla colorazione. Nel *Sangiovese* (dTA% = 52) questi composti hanno una quota di assorbanza del 10% superiore a quella che hanno nel *Marzemino*. Il *Pinot nero*, nonostante abbia più tannini e meno antociani del *Marzemino*, ha un dTA% medio solo di poco

Tabella 5: Livelli di significatività della differenza tra le medie sui dati analitici riscontrati nei vini del 1989: confronto a coppie (t-test). Sono evidenziate con l'asterisco le differenze che risultano anche significative al 95% per il confronto simultaneo delle tre varietà (test di Scheffe).

Table 5: Significance levels of differences between the mean values obtained from chemical data of 1989 wines (t-test). Asterisks indicate pairs of means that are different at the 0.05 level according with the Scheffe's multiple comparison procedure.

Parametro considerato	Marzemino-Pinot nero	Marzemino-Sangiovese	Pinot nero-Sangiovese
Variable	Marzemino-Pinot nero	Marzemino-Sangiovese	Pinot nero-Sangiovese
pH	0.012*	0.000*	0.802
pH			
Acidità titolabile	0.268	0.043	0.511
Titration acidity			
Grado alcolico	0.389	0.234	0.871
Alcoholic degree			
Solforosa libera	0.044	0.412	0.006*
Free SO <sub>2</sub>			
Polifenoli totali	0.002*	0.001*	0.956
Total polyphenols			
Proantocianidine (LA)	0.006*	0.001*	0.343
Proanthocyanidins (LA)			
Proantocianidine reazione vanillina (V)	0.000*	0.000*	0.160
Proanthocyanidins, reaction with vanillin (V)			
Indice condensazione dei tannini (V/LA)	0.000*	0.139	0.000*
Condensation index of tannins (V/LA)			
Antociani totali	0.000*	0.000*	0.000*
Total anthocyanins			
Antociani liberi	0.000*	0.000*	0.006
Free anthocyanins			
Int. colorante	0.000*	0.028*	0.001*
Wine colour density			
Nuance	0.000*	0.000*	0.817
Nuance			
dAL%	0.000*	0.000*	0.747
dAL%			
dTA%	0.329	0.000*	0.063
dTA%			
dTAT%	0.000*	0.000*	0.017*
dTAT%			

superiore a quello di quest'ultimo. Questo risultato sembra confermare che la tendenza alla polimerizzazione degli antociani non sia influenzata dal tenore in flavani presenti nel mezzo, se questi sono in forte eccesso rispetto agli antociani [Di Stefano e Ciolfi, 1983].

Esaminiamo infine la quota restante di assorbanza a 520nm, dovuta a quelle combinazioni tra antociani e tannini che hanno subito reazioni di ossidazione ed invecchiamento tali da renderli non più suscettibili alla decolorazione con solforosa (dTAT%). Essi danno un grande contributo al colore del *Pinot nero* (42%), e del *Sangiovese* (36%), mentre nel *Marzemino* sono la classe che meno contribuisce al colore rosso (27%). In conseguenza però della diversa ricchezza in antociani totali delle tre varietà, il contributo assoluto all'assorbanza a 520 nm dei pigmenti non decolorabili con solforosa (dTAT) è comunque più alto nel *Marzemino* (0.082), seguito dal *Sangiovese* (0.078) e dal *Pinot* (0.052). Questo è un punto da sottolineare, dato che nel corso dell'invecchiamento, con la scomparsa degli antociani liberi, questa frazione assumerà via via una sempre maggiore importanza [Di Stefano e Cravero, 1989c; Mattivi e Versini, 1989].

Analisi discriminante

In conseguenza della grande diversità mostrata dai vini delle tre varietà, è possibile proporre un metodo statistico per distinguerli. Mediante l'analisi discriminante dei dati relativi ai polifenoli (escludendo le analisi di base), si sono ottenute due funzioni canoniche, costruite sui tenori di proantocianidine reattive alla vanillina, sull'indice di condensazione dei tannini, sulla nuance e sugli indici di combinazione degli antociani di Glories (tab. 6). La prima funzione spiega il 66.4% della varianza, la seconda il 33.6%; le correlazioni tra le variabili e le funzioni canoniche discriminanti sono riportate in tab. 7. La prima funzione discriminante è positivamente correlata all'intensità colorante ed agli antociani combinati non decolorabili dalla solforosa e negativamente correlata all'indice di condensazione dei tannini. Su questo asse si discriminano bene il *Marzemino* ed il *Sangiovese* dal *Pinot nero*. La seconda funzione discriminante è positivamente correlata agli antociani liberi, agli antociani totali ed alla nuance, mentre risulta negativamente correlata al contenuto totale di polifenoli, di proantocianidine e di combinazioni tannini-antociani decolorabili dalla solforosa. Come si può vedere nella fig. 2, le due funzioni canoniche sono in grado di assegnare correttamente tutti i 40 campioni, distinguendo le tre varietà.

Tabella 6: Coefficienti ruotati standardizzati delle funzioni discriminanti.

Table 6: Rotated standardized discriminant function coefficients.

Funzione 1 (66.4%)	Funzione 2 (33.6%)	Variabile
Function 1 (66.4%)	Function 2 (33.6%)	Variable
-0.53041	-0.46745	Proantocianidine, reazione vanillina (V) Proanthocyanidins, reaction with vanillin (V)
-0.35845	-0.05041	Indice di condensazione dei tannini (V/LA) Condensation index of tannins (V/LA)
-3.25815	1.44555	Nuance Nuance
2.62885	0.12742	dAL% dAL%
2.98930	-1.01523	dTA% dTA%
3.68021	-0.64944	dTAT% dTAT%



Tabella 7: Correlazione tra variabili discriminanti e funzioni canoniche discriminanti.

Table 7: Rotated correlations between discriminating variables and canonical discriminant functions.

Funzione 1	Funzione 2	Variabile
<i>Function 1</i>	<i>Function 2</i>	<i>Variable</i>
-0.32784*	0.00232	Indice di condensazione dei tannini (V/LA) <i>Condensation index of tannins (V/LA)</i>
0.22481*	0.14248	Intensità colorante, 10 mm p.o. <i>Wine colour density</i>
0.13505*	0.00161	dTAT% <i>dTAT%</i>
0.08521	0.70879*	dAL% <i>dAL%</i>
0.12941	0.56678*	Antociani liberi <i>Free anthocyanins</i>
0.22590	0.35714*	Antociani totali <i>Total anthocyanins</i>
0.06487	0.34532*	Nuance <i>Nuance</i>
0.09918	-0.29229*	dTA% <i>dTA%</i>
0.00020	-0.25406*	Proantocianidine (LA) <i>Proanthocyanidins (LA)</i>
-0.14397	-0.24588*	Proantocianidine, reazione vanillina (V) <i>Proanthocyanidins, reaction with vanillin (V)</i>
-0.04633	-0.20035*	Polifenoli totali <i>Total polyphenols</i>

Risulta di particolare rilevanza la possibilità di distinguere con tanta efficacia i campioni di *Pinot nero*.

I campioni di *Pinot nero* hanno le più diverse provenienza, (quattro campioni provengono dalle zone tipiche degli altri due vini di questo studio) ed appartengono a due selezioni clonali nettamente distinte, una italiana e l'altra francese. Gli elementi che accomunano questi vini, permettendo di distinguerli dagli altri, possono essere considerati varietali. Per i vini di *Sangiovese* e di *Marzemino* invece, le differenze riscontrate possono essere sia varietali, sia legate alle diverse condizioni pedoclimatiche e viticole delle rispettive aree di produzione.

Questi risultati sottolineano le grandi potenzialità dell'analisi discriminante applicata ai composti fenolici per la classificazione dei vini rossi, in accordo con le conclusioni di altri ricercatori [Etievant e Schlich, 1988].

## Conclusioni

Nel presente lavoro si è studiato il patrimonio polifenolico di quaranta vini dell'annata 1989 delle varietà *Marzemino*, *Sangiovese* e *Pinot nero*, a 10 mesi dalla vendemmia. I campioni di uva erano rappresentativi dall'intera zona di produzione del vino *Marzemino Trentino* per il *Marzemino*, delle colline toscane per il *Sangiovese*, e di sei diverse aree di coltivazione del Nord Italia per il *Pinot nero*. Le condizioni tecnologiche di vinificazione e di conservazione sono state rigidamente standardizzate. Anche vini della stes-

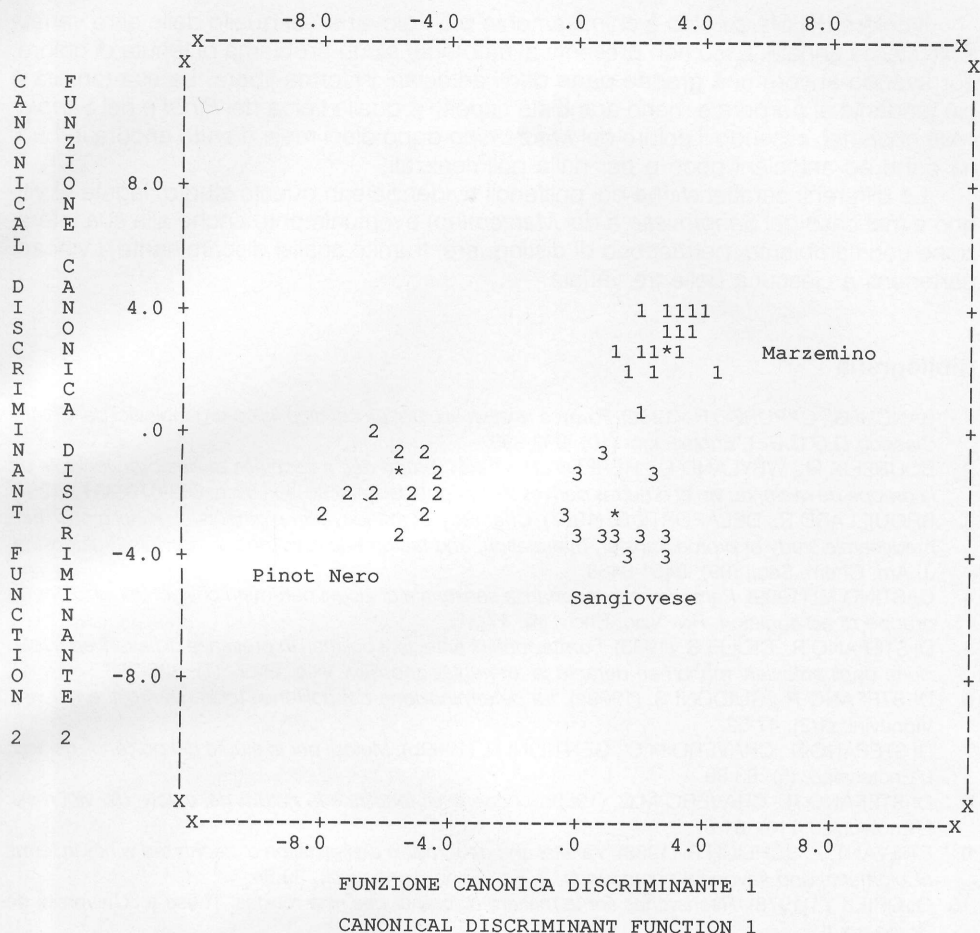


Fig. 2: Distribuzione dei vini sulle funzioni discriminanti ("\*" indica il centroide del gruppo).

Fig. 2: All-groups scatterplot ("\*" indicates a group centroid).

sa varietà presentano dati molto variabili da una zona ad un'altra. Ciò nonostante, grazie all'elevato numero di campioni studiati, è possibile evidenziare un comportamento "medio" e studiare la varianza, per confrontare quindi il comportamento caratteristico di ciascuna delle tre varietà.

Delle tre varietà, il *Marzemino* è quello che si differenzia su più parametri dagli altri due, che sono invece più simili tra di loro.

Il *Marzemino* è un vitigno che tende a fornire un tenore complessivo di polifenoli inferiore a quelli del *Sangiovese* e del *Pinot nero*.

Inoltre i polifenoli del *Marzemino* sono costituiti in larga parte da antociani, mentre nelle altre due varietà sono le proantocianidine il componente di gran lunga maggioritario.

Il contenuto di pigmenti totali cala notevolmente passando dal *Marzemino*, al *Sangiovese*, al *Pinot nero*.

Nei vini *Pinot nero* il grado di condensazione dei tannini è nettamente inferiore a quello degli altri due vini. Questo fatto non è collegato al diverso tenore in antociani, ma sembra piuttosto una caratteristica varietale.

Il colore del *Marzemino* è chimicamente più "giovane" di quello delle altre varietà della stessa annata. Esso non presenta al momento alcun problema di tenuta di colore, pur avendo ancora una grande parte degli antociani in forma libera. La sua tonalità è più tendente al porpora e meno aranciata rispetto a quella tipica dei *Pinot* e dei *Sangiovese* coetanei, essendo il colore del *Marzemino* dopo dieci mesi dovuto ancora in buona parte ad antociani poco o per nulla polimerizzati.

Le differenti caratteristiche dei polifenoli evidenziati in questo studio, legate al vitigno e (nel caso del *Sangiovese* e del *Marzemino*) eventualmente anche alla sua interazione con l'ambiente, permettono di distinguere, tramite analisi discriminante, i vini appartenenti a ciascuna delle tre varietà.

## Bibliografia

1. BANCHI G., CAPURSO N. (1986). *Ricerca relativa ai caratteri chimico-fisico-organolettici del Chianti Classico D.O.C.G.* L'Enotecnico, (10), 993-999.
2. BOURZEIX M., WEYLAND D., HEREDIA N. (1986). *Etude des catechines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres derives de la vigne*. Bulletin de l'O.I.V., n. 669-670, 1171-1254.
3. BROUILLARD R., DELAPORTE B. (1977). *Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration, and tautomeric reactions of malvidin-3-glucoside*. J. Am. Chem. Soc., (99), 8461-8468.
4. CASTINO M. (1989). *Percezione e importanza sensoriale di alcuni parametri chimici del vino per un gruppo di assaggiatori*. Riv. Vitic. Enol., (4), 17-31.
5. DI STEFANO R., CIOLFI G. (1983). *Formazione di antociani polimeri in presenza di flavani ed evoluzione degli antociani monomeri durante la fermentazione*. Riv. Vitic. Enol., (7), 325-338.
6. DI STEFANO R., GUIDONI S. (1989a). *La determinazione dei polifenoli totali nei mosti e nei vini*. Vignevini, (1/2), 47-52.
7. DI STEFANO R., CRAVERO M.C., GENTILINI N. (1989b). *Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini*. L'Enotecnico, (5), 83-89.
8. DI STEFANO R., CRAVERO M.C. (1989c). *I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi*. L'Enotecnico, (10), 81-87.
9. ETIEVANT P., SCHLICH P. (1988). *Varietal and geographic classification of french red wines in terms of pigments and flavonoid compounds*. J. Sci. Food Agric., (42), 39-54.
10. GLORIES Y. (1978). *Recherches sur la matiere colorante des vins rouges*. These a l'Université de Bordeaux II.
11. GLORIES Y. (1984a). *La couleur des vins rouges (I)*. Conn. Vigne Vin, 18, (3), 195-217.
12. GLORIES Y. (1984b). *La couleur des vins rouges (II)*. Conn. Vigne Vin, 18, (4), 253-271.
13. MATTIVI F., SCIENZA A., FAILLA O., VILLA P., ANZANI R., TEDESCO G., GIANAZZA E., RIGHETTI P. (1989). *Vitis vinifera: a chemotaxonomic approach-anthocyanins in the skin*. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Grape Breeding, St. Martin-Pfalz, 12-16 september: (Vitis, Special Issue 1990, 119-133).
14. MATTIVI F., VERSINI G. (1989). *Influenza delle tecnologie di vinificazione sul patrimonio fenolico di vini Teroldego Rotaliano*. Atti del Convegno "Il Teroldego Rotaliano", S. Michele all'Adige, 1-2 settembre: (Suppl. Boll., ISMA, 1990, 3, 83-91).
15. RIBEREAU-GAYON P., STONESTREET E. (1966). *Dosage des tanins du vin rouge et determination de leur structure*. Chim. Anal., (48), 188-196.
16. MARGHERI G., TONON D., MATTAREI C. (1977). *Il vino "Marzemino del Trentino"*. Vini d'Italia, (110), 301-308.
17. MARGHERI G. (1987). *Osservazioni sui composti fenolici dei vini di due annate consecutive*. L'Enotecnico, (10), 59-68.
18. ROBICHAUD J., NOBLE A.C. (1990). *Astringency and bitterness of selected phenolics in wine*. J. Sc. of Food and Agric., in stampa.
19. SPENCER C.M., CAI Y., MARTIN R., GAFFNEY S.H., GOULDING P.N., MAGNOLATO D., LILLEY T.H., HASLAM E. (1988). *Polyphenol complexation - some thoughts and observations*. Phytochemistry, 27, (8), 2397-2409.